

**ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY****TR-755**

**Patent number:** JP63276054  
**Publication date:** 1988-11-14  
**Inventor:** TACHIKI SHIGEO; SUGIMOTO YASUSHI; HAYASHIDA SHIGERU; TAI SEIJI; MORISHITA YOSHITADA  
**Applicant:** HITACHI CHEMICAL CO LTD  
**Classification:**  
- international: **G03G5/06; G03G5/06;** (IPC1-7): G03G5/06  
- european: G03G5/06D2D4  
**Application number:** JP19870111144 19870507  
**Priority number(s):** JP19870111144 19870507

Report a data error here

BEST AVAILABLE COPY

**Abstract of JP63276054**

**PURPOSE:** To form an electrophotographic sensitive body having excellent electrophotographic characteristics by incorporating a specific imidazole deriv. into an electric charge transfer material.  
**CONSTITUTION:** The charge transfer material contains the imidazole deriv. expressed by formula I. In formula I, R1, R3 and R4 respectively independently denote a hydrogen atom, alkyl group, substd. on unsubstd. aryl group, substd. or unsubstd. aralkyl group or substd. or unsubstd. heterocyclic group; R2 denotes a substd. or unsubstd. aryl group, substd. or unsubstd. aralkyl group, or substd. or unsubstd. heterocyclic group. A representative example of the imidazole deriv. expressed by formula I is expressed by formula I-1.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-276054

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 5/06

識別記号

3 1 6  
3 7 2

庁内整理番号

7381-2H  
7381-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑰ 特 願 昭62-111144

⑱ 出 願 昭62(1987)5月7日

⑲ 発 明 者 立 木 繁 雄 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内

⑲ 発 明 者 杉 本 靖 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内

⑲ 発 明 者 林 田 茂 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内

⑲ 発 明 者 田 井 誠 司 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

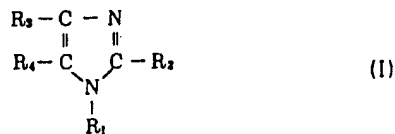
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に電荷輸送物質及び電荷発生物質を含む層を設けた電子写真感光体において、電荷輸送物質が下記一般式(I)



〔式中  $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_4$  は各々独立に水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基又は置換もしくは未置換の複素環基を示し、 $R_3$  は置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基又は置換もしくは未置換の複素環基を示す〕

で表わされるイミダゾール誘導体を含有してなる電子写真感光体。

2. 電荷発生物質がフタロシアニン及び／又はナフタロシアニンである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電子写真感光体。

3. 電荷輸送物質及び電荷発生物質がそれぞれ別個の層に含まれる特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電子写真感光体。

4. 電荷輸送物質及び電荷発生物質が同一の層に含まれる特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真特性に優れた電子写真感光体に関する。

(従来技術)

光導電性物質を感光材料として利用する電子写真感光体において、光導電性物質としては、従来、セレン、酸化亜鉛、酸化チタン、碲化カドミウム等の無機系光導電性物質が主に用いられてきた。しかし、これらの多くは一般に毒性が強く、廃棄する方法にも問題がある。

一方、有機光導電性化合物を使用すると、無機系光導電性物質を利用する場合に比べて、一般に毒性が弱く、更に透明性、可撓性、軽量性、価格等の点において有利であるので最近広く研究されてきている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、有機光導電性物質を感光材料として使用した電子写真感光体は総合的には、特に感度の点でいまだに十分な特性を得るに至っていない。その大きな理由の一つに、感光層内で電荷を輸送する好適な物質が見い出されていない点があげられる。

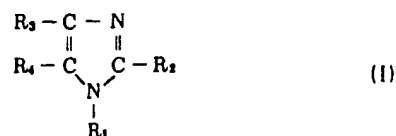
(問題点を解決するための手段)

本発明はこのような問題点を解決するために検討し見出した新規な高感度電荷輸送物質を用いて高感度の新規な電子写真感光体を提供するものである。

すなわち、本発明は、導電性支持体上に電荷輸送物質及び電荷発生物質を含む層を設けた電子写真感光体において、電荷輸送物質が下記一般式(I)

ルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等があり、複素環基としては、フリル基、チオフリル基、ピロリル基、ピラニル基、ビリジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリミジニル基、トリアゾリル基、アクリジニル基、カルバゾリル基、カルボリル基、キノリル基、フェノチアジル基、キノキサリル基等がある。これらのうちアリール基、アラルキル基及び複素環基は、そのままでもよく、また、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等のジ-置換アミノ基などで1つ以上置換されていてもよい。

$R_2$ は置換もしくは未置換のアリール基、アラルキル基又は複素環基を示し、これらは前記したも



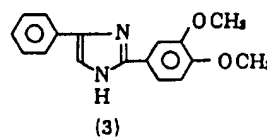
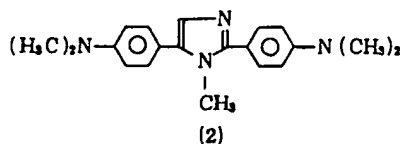
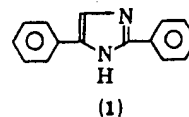
[式中 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は各々独立に水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基又は置換もしくは未置換の複素環基を示し、 $R_2$ は置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基又は置換もしくは未置換の複素環基を示す]

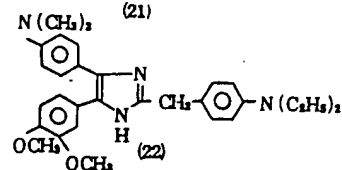
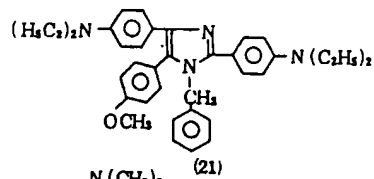
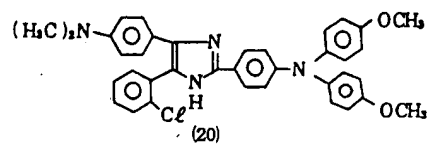
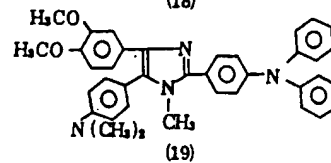
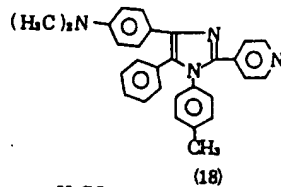
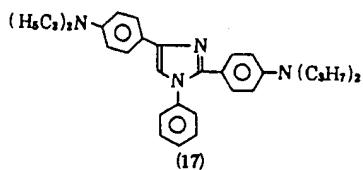
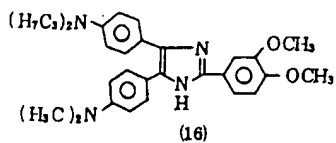
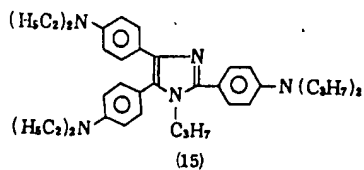
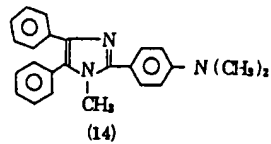
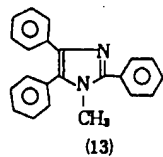
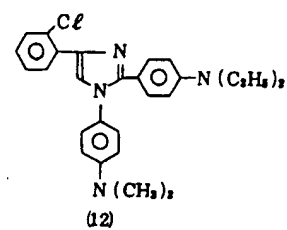
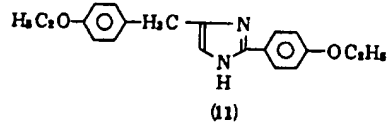
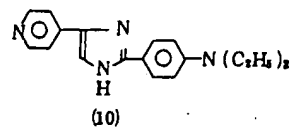
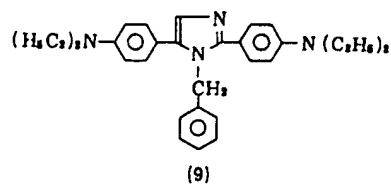
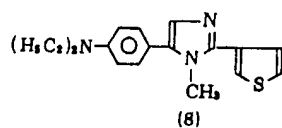
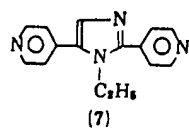
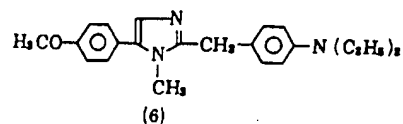
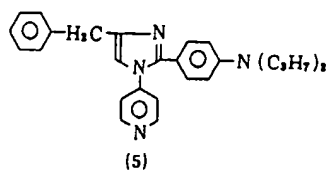
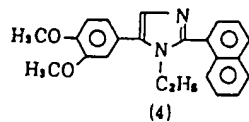
で表わされるイミダゾール誘導体を含有してなる電子写真感光体に関する。

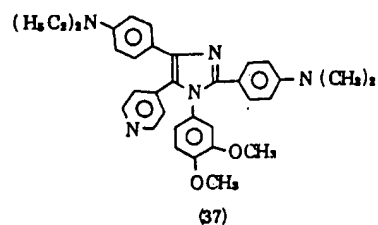
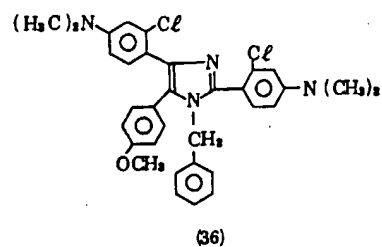
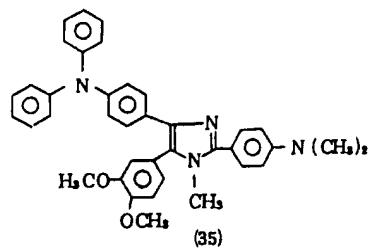
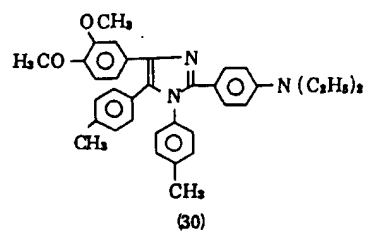
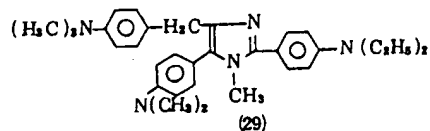
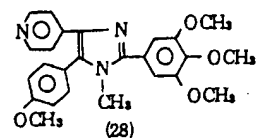
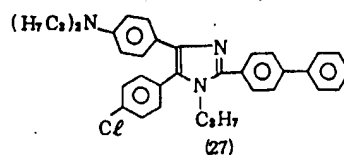
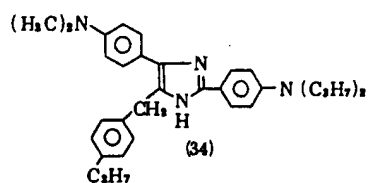
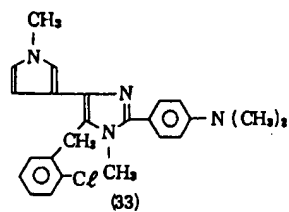
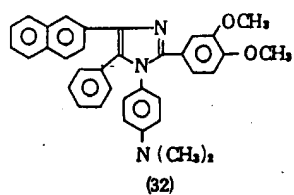
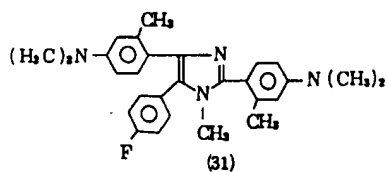
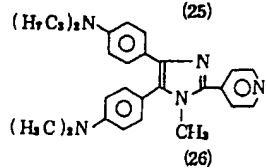
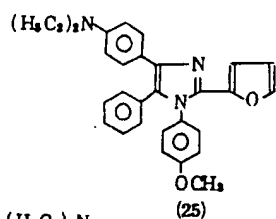
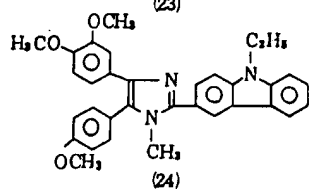
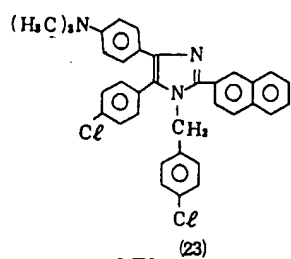
上記一般式(I)で表わされるイミダゾール誘導体について詳述する。一般式(I)中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ においてアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基等があり、アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等があり、アラ

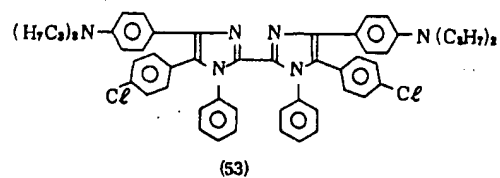
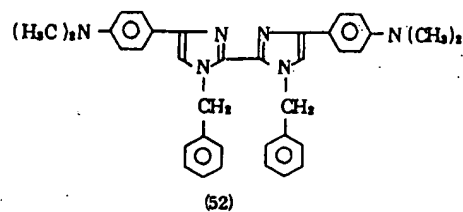
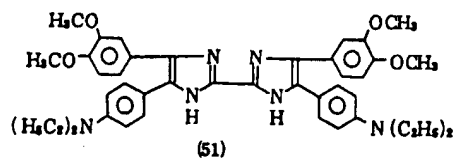
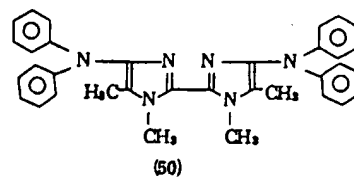
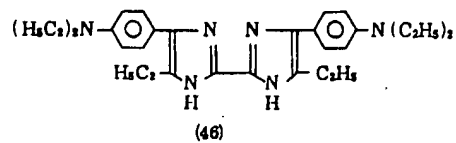
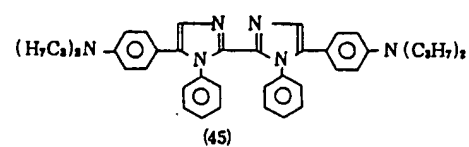
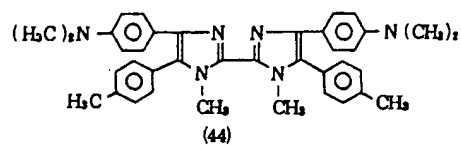
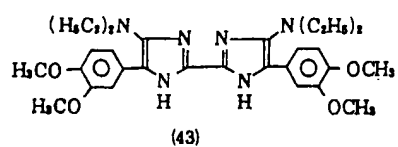
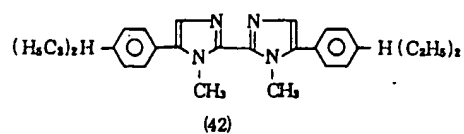
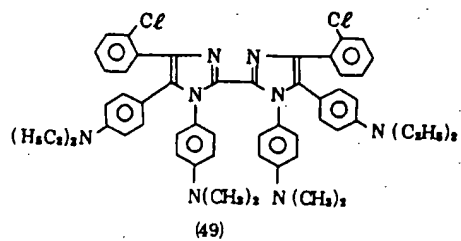
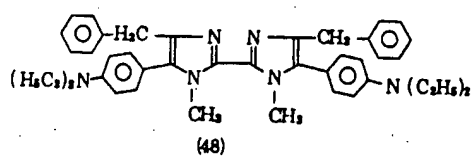
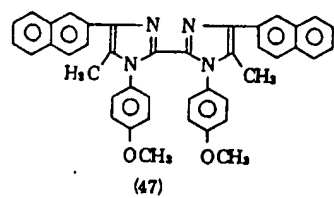
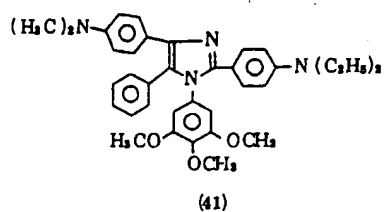
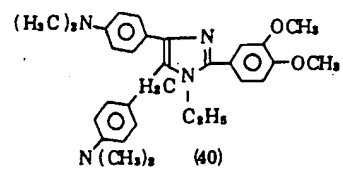
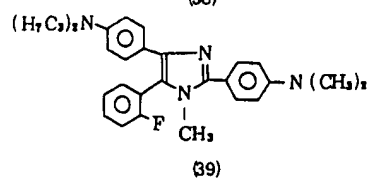
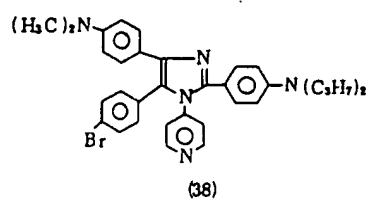
のと同様な基を意味している。

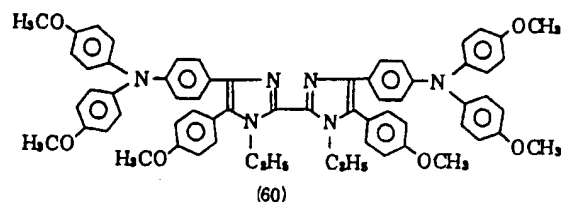
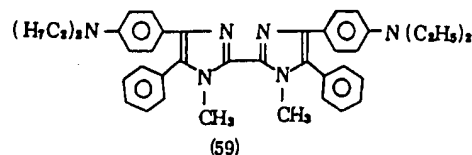
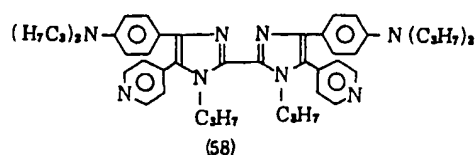
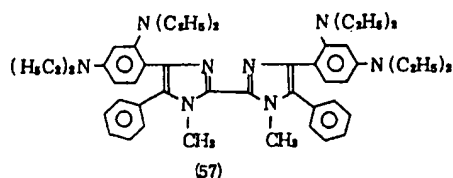
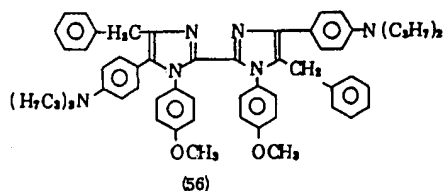
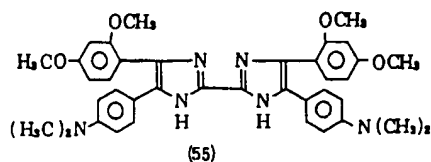
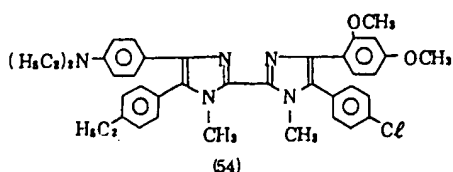
本発明の電荷輸送物質として用いる一般式(I)で表わされるイミダゾール誘導体の代表例を以下に例示する。



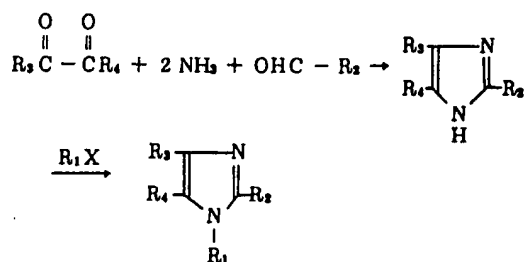








一般式(I)で表わされる電荷輸送物質のうち(1)～(62)は、例えば下記の反応式で示すように1,2-ジカルボニル化合物にアルデヒド及びアンモニアを作用させ、場合により更にイミノ基を置換することにより得ることができる。

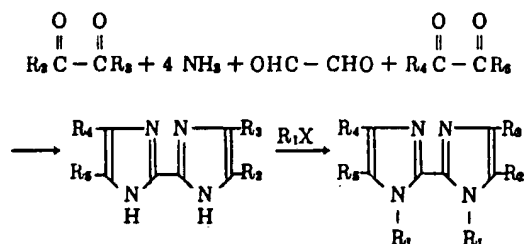


具体的一例を下記に示す。

20 ml の熱水に 1.45 g のベンゾイルカルビノールを加え、更に 30 ml のアンモニア水に 4.0 g の酢酸銅を溶かした溶液を加える。1.1 g のベンズアルデヒドと上記の混合物を強力に攪拌しながら混合する。攪拌を4時間続けた後、水を40 ml 加え、加熱する。冷却した後塩酸で中和すると無色の針状結晶が沈殿し、ろ過後、乾燥すると2,4-(5)-ジフェニルイミダゾールが 1.8 g (収率 66%) で得られる。

また一般式(I)で表わされる電荷輸送物質のうち前記(42)～(62)は、例えば下記の反応式で示すように1,2-ジカルボニル化合物に、アンモニア及

びグリオキサールを作用させ、場合により更にイミノ基を置換することにより得ることができる。



本発明の電子写真感光体は、以上述べた一般式(I)で表わされるイミダゾール誘導体の少なくとも一種を電荷輸送物質として感光層中に含有せしめたものである。電荷輸送物質として一般式(I)で表わされるイミダゾール誘導体以外に従来から知られているオキサゾール、ピラズリン、ヒドラゾン、スチルベン、カルバゾール、トリフェニルアミン、オキサジアゾール等の低分子化合物及びこれらの誘導体や、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン等の高分子化合物及びこれらの誘導体等の電荷輸送物質も、一般式(I)で表わされるイミダゾール誘導体

100重量部に対し、100重量部以下で併用することもできる。100重量部を超えると感度が低下する。

本発明になる一般式(1)で表わされるイミダゾール誘導体は500nm以上の波長の光に対してはほとんど吸収がないため、通常電荷発生物質、すなわち光に鋭敏に反応し電荷を発生する物質を一緒に用い電子写真感光体を形成する。

電荷を発生する物質としては、アゾキシベンゼン系、ビスアゾ系、トリシアゾ系、ベンズイミダゾール系、多環式キノリン系、インジゴイド系、キナクリドン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、ペリレン系、メチン系等の光照射によつて電荷を発生することが知られている顔料を使用できる。これらの顔料は、例えば、特開昭47-37543号、特開昭47-37544号、特開昭47-18543号、特開昭47-18544号、特開昭48-43942号、特開昭48-70538号、特開昭49-1231号、特開昭49-105536号、特開昭50-75214

の積層順序はどちらの層が上でも下でも任意であるが、電子写真感光体の耐刷寿命から考えると電荷発生層の上に電荷輸送層を形成した方が好ましい。

感光層が一層の場合も、電荷発生層と電荷輸送層の二層からなる場合も、各層には電荷発生物質及び電荷輸送物質以外に電子写真感光体に通常使用される結合剤、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等を必要に応じて用いることができる。結合剤としては、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂等があげられる。また、熱及び/又は光硬化性樹脂も使用できる。いずれにしても電気絶縁性で通常の状態では皮膜を形成しうる樹脂であれば特に制限はない。結合剤の使用量は、感光層が一層型の場合には、電荷発生物質及び電荷輸送物質の総計100重量部に対し、50～500重量部、二層型の場合、電荷発生層では、電荷発生物質

号、特開昭50-92738号公報等に開示されている。特に特開昭58-182640号公報及びヨーロッパ特許出願公開第92255号公報に記載されている $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $\eta$ 及び $\eta'$ 型無金属フタロシアニンは長波長にまで高感度を有し、ダイオードレーザを搭載したプリンター用の材料として有用である。光照射により電荷担体を発生する機能を有する有機化合物であれば特に制限はない。

以上述べた電荷発生物質は本発明になる電荷輸送物質と、同一の層に含有した一層型の感光層でもよいし、電荷発生物質を含有した層（電荷発生層）と電荷輸送物質を含有した層（電荷輸送層）を分離した二層型の積層構造でもよい。感光層が一層型の場合、電荷発生材料10重量部に対して電荷輸送材料は50～1000重量部の範囲で含有されることが好ましい。それ以外の範囲では電子写真特性が低下する。二層型の場合には電荷発生層に電荷輸送物質を、電荷輸送層に電荷発生物質をそれぞれ30重量部以下の範囲で含有することも可能である。また、電荷発生層と電荷輸送層

100重量部に対し500重量部以下、電荷輸送層では、電荷輸送物質100重量部に対し50～500重量部の範囲が好ましい。これらの範囲外では帯電性や感度など電子写真特性のバランスがとれなくなる傾向がある。

可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート等があり、流動性付与剤としては、モダフロー（モンサントケミカル社製）、アクロナール4F（バسف社製）等があり、ピンホール抑制剤としてはベンゾイン、ジメチルフタレート等があげられる。これらは、各層中5重量部以下で使用することが好ましい。

一方、本発明になる導電性支持体とは、導電処理した紙又はプラスチックフィルム、アルミニウムのような金属箔を積層したプラスチックフィルム、金属板、金属ドラム等の導電体である。

本発明になる電子写真感光体は、上記の導電性支持体の上に感光層を形成して得ることができる。感光層が一層型の場合、電荷発生物質、電荷輸送物質、結合剤、場合により添加剤をアセトン、メ



チルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、トリクロルエタン等の溶媒に均一に溶解又は分散させた後、塗布し乾燥して形成することができる。感光層が二層型の場合、電荷発生層は電荷発生物質を真空蒸着により形成するか、又は電荷発生物質、結合剤、場合により添加剤を前記した溶媒に均一に溶解又は分散させた後、塗布し乾燥して形成することができる。電荷輸送層は、電荷輸送物質、結合剤、場合により添加剤を前記した溶媒に均一に溶解又は分散させた後、塗布し乾燥して形成することができる。

次に各層の膜厚は、感光層が一層型の場合は5～50 $\mu\text{m}$ 、特に8～20 $\mu\text{m}$ が好ましい。5 $\mu\text{m}$ 未満では初期電位が低くなる傾向があり、50 $\mu\text{m}$ を越えると感度が低下する傾向がある。感光層が二層型の場合、電荷発生層は0.001～10 $\mu\text{m}$ 、特に0.2～5 $\mu\text{m}$ が好ましい。0.001 $\mu\text{m}$ 未満では感度が低く、10 $\mu\text{m}$ を越えると残留電位が高くなる傾向がある。電荷輸送層は5～50 $\mu\text{m}$ 、

特に8～20 $\mu\text{m}$ が好ましい。5 $\mu\text{m}$ 未満では初期電位が低くなる傾向があり、50 $\mu\text{m}$ を越えると感度が低下する傾向がある。

本発明になる電子写真感光体は、更に導電性支持体のすぐ上に接着層、バリア層又は下引層を有していてもよく、また感光層の表面に保護層を有していてもよい。

本発明になる電子写真感光体を用いて複写又は印刷を行う場合には、従来と同様に表面に帯電、露光を施した後、現像を行い、普通紙の被転写物上に画像を転写し、定着すればよい。

#### (実施例)

次に、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

以下の例中に用いる各材料を次に列記する。括弧内には略号を示す。

#### (1) 電荷を発生する有機顔料

$\tau$ 型無金属フタロシアニン( $\tau\text{-H}_2\text{PC}$ )

#### (2) 電荷輸送物質

・1-フェニル-2-(p-ジプロピルアミノ

フェニル-4-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3-イミダゾール (IMA)

(代表例の(17))

・1-プロピル-2-(p-ジプロピルアミノフェニル)-4,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3-イミダゾール (IMB)

(代表例の(15))

・1,1'-ジフェニル-5,5'-ビス(p-ジプロピルアミノフェニル)-2,2'-ビイミダゾール (BIM-1)

(代表例の(45))

・1,1'-ジベンジル-4,4'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-2,2'-ビイミダゾール (BIM-2)

(代表例の(52))

・1,1'-ジプロピル-4,4'-ビス(p-ジプロピルアミノフェニル)-5,5'-ビス(4-ピリジル)-2,2'-ビイミダゾール (BIM-3)

(代表例の(58))

#### (3) 結合剤

・シリコンワニス: KR-255

[信越化学工業株式会社商品名]

・ポリエステル樹脂: パイロン200

[東洋紡織株式会社商品名]

#### 実施例1

$\tau\text{-H}_2\text{PC}$  20g、シリコンワニス4.0g及びテトラヒドロフラン94gをボールミル(日本化学陶業製3寸ボットミル)を用いて8時間混練した。得られた顔料分散液をアプリーターによりアルミニウム板(厚さ0.1mm)上に塗工し、100℃で15分間乾燥して厚さ約0.5 $\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

次にIMA 5gとポリエステル樹脂15gをテトラヒドロフラン200gに混合した。得られた液を前記の電荷発生層上にアプリーターにより塗工し、90℃で20分乾燥して約10 $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

#### 実施例2

実施例1と同様の電荷発生層を形成した。その上にIMB 5gとポリエステル樹脂15gを塩化メチレン120g、1,1,2-トリクロルエタン60g及びテトラヒドロフラン50gの混合溶媒

に加えた液をアブリケーターにより塗工し、115℃で30分乾燥し約10 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。

#### 実施例3

r-H<sub>2</sub>PC 1.0g, IMB 5.0g, ポリエステル樹脂15g, 塩化メチレン120g, 1,1,2-トリクロロエタン60g及びテトラヒドロフラン50gの混合物をボールミルを用いて10時間混練した。得られた分散液をアブリケーターによりアルミニウム板上に塗工し、120℃で15分間乾燥して膜厚10 $\mu$ mの一層型電子写真感光体を作製した。

#### 実施例4

r-H<sub>2</sub>PC 20g, シリコンワニス4.0g及びテトラヒドロフラン94gをボールミル(日本化学陶業製3寸ポットミル)を用いて8時間混練した。得られた顔料分散液をアブリケーターによりアルミニウム板(厚さ0.1mm)上に塗工し、100℃で15分間乾燥して、厚さ約0.5 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。

分間乾燥して膜厚10 $\mu$ mの一層型電子写真感光体を作製した。

得られた電子写真感光体の電子写真特性を静電記録紙試験装置(川口電機製SP-428)を用いて測定し、結果を表1に示す。

なお表中の初期電位V<sub>0</sub>(V)はダイナミック測定で負又は正5KVのコロナを10秒間放電したときの帯電電位を示し、暗減衰V<sub>K</sub>はその後暗所において30秒間放置したときの電位保持率を示し、E<sub>90</sub>は10luxの白色光を照射し電位が50%低下するに要した光量値( $\ell$ x.s)を示す。残留電位V<sub>A</sub>(V)は10luxの白色光を30秒間照射したのちの表面電位を示す。

次にBIM-1, 5gとポリエステル樹脂15gをテトラヒドロフラン200gに混合した。得られた液を前記の電荷発生層上にアブリケーターにより塗工し、90℃で20分乾燥して約10 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。

#### 実施例5

実施例1と同様の電荷発生層を形成した。その上にBIM-2, 5gとポリエステル樹脂15gを塩化メチレン120g, 1,1,2-トリクロロエタン60g及びテトラヒドロフラン50gの混合溶媒に加えた液をアブリケーターにより塗工し、115℃で30分乾燥し約10 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。

#### 実施例6

r-H<sub>2</sub>PC 1.0g, BIM-3, 5.0g, ポリエステル樹脂15g, 塩化メチレン120g, 1,1,2-トリクロロエタン60g及びテトラヒドロフラン50gの混合物をボールミルを用いて10時間混練した。得られた分散液をアブリケーターによりアルミニウム板に塗工し、120℃で15

表1 電子写真特性

	極性*	V <sub>0</sub> (V)	V <sub>K</sub> (%)	E <sub>90</sub> ( $\ell$ x.s)	V <sub>A</sub> (V)
実施例1	⊖	670	72	3.4	10
実施例2	⊖	620	68	2.6	0
実施例3	⊕	570	64	4.2	15
実施例4	⊖	640	70	3.8	10
実施例5	⊖	690	73	4.9	20
実施例6	⊕	580	67	6.2	35

\* 帯電極性を表わす。

表1に示すように、本発明になる一般式(I)で表わされるイミダゾール誘導体を電荷輸送物質に用いた電子写真感光体は良好な電子写真特性を有することが分かる。

(発明の効果)

本発明になる電子写真感光体は、電子写真特性に優れた電子写真感光体である。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

第1頁の続き

②発 明 者    森   下            芳   伊    茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
山崎工場内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**